Über basische Metallverbindungen der β-Ketonsäureester.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

K. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 12. JULI 1900

VON

G. K. WILLI STOEBER

AUS

WÜRZBURG.

WÜRZBURG.

Franz Scheiner, Kunstanstalt.

1900.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0024

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

A. Einleitung.

Herr Prof. W. Wislicenus hatte die Beobachtung gemacht, dass sich beim Lösen der Kupferverbindungen der β-Ketonsäureester und ähnlicher Körper in heissem Alkohol häufig schwer lösliche, meist dunkler, oft blau gefärbte Rückstände bilden. Es wurde dann nachgewiesen, dass hier basische Verbindungen vorliegen.

So z. B. entsteht aus dem Kupferformylphenylessigester beim Kochen mit Alkohol eine dunkelgrüne, ganz unlösliche Verbindung[1]) folgender Constitution:

$$C_2H_5O-CO-C(C_6H_5)=CH-O-Cu-OC_2H_5$$

Versuche, die in dieser Hinsicht von Herrn Prof. W. Wislicenus mit neutralem Kupferacetessigester und Kupferbenzoylessigester[2]) angestellt wurden, zeigten, dass es besonders leicht ist, basische Methylate herzustellen und zwar gelingt dies schon durch Kochen der neutralen Kupferverbindungen mit trockenem Methylalkohol unter Abspaltung der Hälfte des Esters.

Die Bildung des Methylats des Kupferacetessigesters wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{array}{llll} CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ | & | & | & | \\ CO-Cu- & CO+CH_3OH & \rightleftarrows & CO-Cu-OCH_3+CO \\ || & || & || & | \\ CH & CH & CH & CH_2 \\ | & | & | & | \\ COOC_2H_5 & COOC_2H_5 & COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \end{array}$$

Dieses basische Methylat löst sich nur in absolutem Methylalkohol unverändert mit rein blauer Farbe. Alle

[1]) Ann. d. Chem. 291, 212.

[2]) Ber. 31, 3152.

anderen Lösungsmittel geben blaugrüne bis grüne Lösungen, indem mehr oder weniger von der blauen basischen Verbindung in die grüne neutrale umgewandelt wird. Am wenigsten energisch wirkt in dieser Hinsicht Aethylalkohol, am deutlichsten Benzol. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher jedoch beim Erwärmen, wird durch dieses Lösungsmittel die Umwandlung herbeigeführt und macht sich durch eine fortschreitende Grünfärbung der Lösung bemerkbar.

Dieser merkwürdige Vorgang würde sich am einfachsten durch folgende Gleichung erklären lassen:

$$\underset{\text{bas. Methylat.}}{2\,C_7\,H_{12}\,O_4\,Cu} = \underset{\text{neutr. Kupferacetessigester.}}{C_{12}\,H_{18}\,O_6\,Cu} + Cu\,(O\,CH_3)_2$$

wobei allerdings hinzugefügt werden muss, dass die Bildung von Kupfermethylat eine Annahme ist, welche durch das Experiment nicht bewiesen werden konnte.

B. Allgemeiner Teil.

Die nachstehende Untersuchung enthält die Fortsetzung und Erweiterung dieser Beobachtungen und zerfällt in vier Abschnitte:

Kap. I: Die Rückverwandlung des basischen Methylats des Kupferacetessigesters in neutrale Verbindung durch Benzol.

Kap. II: Versuch zur Darstellung einer gemischten Kupferverbindung des Acetessigesters und Benzoylessigesters.

Kap. III: Verhalten anderer Kupfersalze gegen Methylalkohol.

Kap. IV: Einwirkung von Methylalkohol auf andere Metallverbindungen des Acetessigesters.

Nicht in unmittelbarem Zusammenhang damit steht die Beschreibung des Phenylbrenztraubensäureesters, die in einem Anhang beigefügt ist.

Zu Kap. I: Die in der Einleitung geschilderte Einwirkung von Benzol auf das basische Methylat der Kupferverbindung des Acetessigesters enthält etwas Überraschendes, indem sie einen auffallenden Gegensatz zur Wirkung des Methylalkohols bildet. Dass Methylalkohol, ähnlich wie das Wasser auf gewisse Salze hydrolysierend wirkt, auf den Kupferacetessigester eine „Alkoholyse" ausübt, ist weiter nicht befremdend, wenn auch bisher nicht in so auffallender Weise an den Tag getreten. Die Reaktion wird wahrscheinlich denselben Gesetzen unterworfen sein, wie die Hydrolyse. Namentlich ist die Reaktion in der methylalkoholischen Lösung umkehrbar und gehorcht augenscheinlich dem Massenwirkungsgesetz.

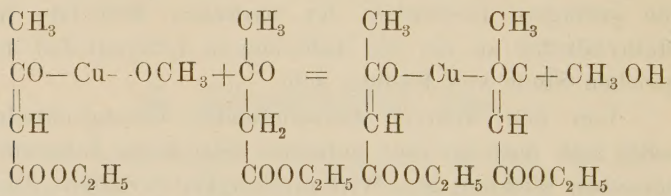
Dass Methylalkohol stärker in dieser Richtung wirkt als Aethylalkohol, hängt wohl mit seiner höheren „dissociierenden" Kraft zusammen. Dabei kann aber auch die geringere Löslichkeit der basischen Methylate in Methylalkohol als die der Aethylate in Aethylalkohol im gleichen Sinne von Einfluss sein.

Von den weniger dissociierenden Lösungsmitteln sollte man nun nur eine geringere oder keine Intensität derselben Wirkung, also Wirkungslosigkeit erwarten; dass sich aber geradezu eine intensive, entgegengesetzte Wirkung zeigt, indem z. B. Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur das fertig gebildete, reine basische Methylat in das neutrale Kupfersalz umwandelt, ist jedenfalls eine auffallende Thatsache.

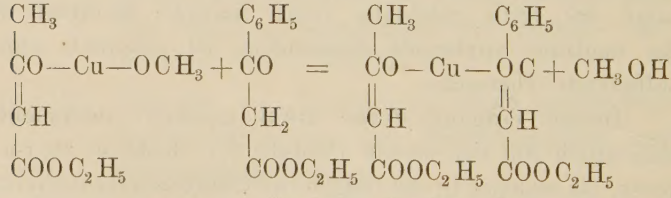
Dieser Vorgang wurde etwas genauer untersucht, namentlich um das zweite Produkt der Reaktion zu isolieren, als welches in der obigen Gleichung Kupfermethylat angenommen ist. Die Bildung dieses Körpers konnte indessen nicht nachgewiesen werden. Nach den im experimentellen Teil beschriebenen Versuchen hat es den Anschein, als ob beim Lösen des basischen Methylats in Benzol neben neutraler Verbindung allmälig immer stärker basische, d. i. kupferreichere, complicierte Verbindungen gebildet würden, welche zunächst mit brauner

Farbe in Benzol gelöst bleiben, während der gleichzeitig entstandene neutrale Kupferacetessigester auskrystallisiert. Es ist von Interesse, dass die Ausbeute aus letzterem etwa 90% der theoretischen Menge beträgt, die Spaltung also so gut wie quantitativ verläuft. Ist die neutrale Kupferverbindung durch Filtration abgeschieden, so erhält man beim weiteren Eindunsten der benzolischen Lösungen schliesslich schwarze, amorphe, vollkommen unlösliche, organische Kupferverbindungen von sehr hohem Kupfergehalt, aber von sehr wechselnder Zusammensetzung, sodass die Aufstellung einer Formel nicht möglich war.

Zu Kap. II: Die Beobachtung von Herrn Professor W. Wislicenus, dass das basische Methylat des Kupferacetessigesters durch Erwärmen mit freiem Acetessigester quantitativ in die neutrale Kupferverbindung zurückverwandelt wird,



liess an die Möglichkeit denken, gemischte Kupferverbindungen zu erhalten z. B.:



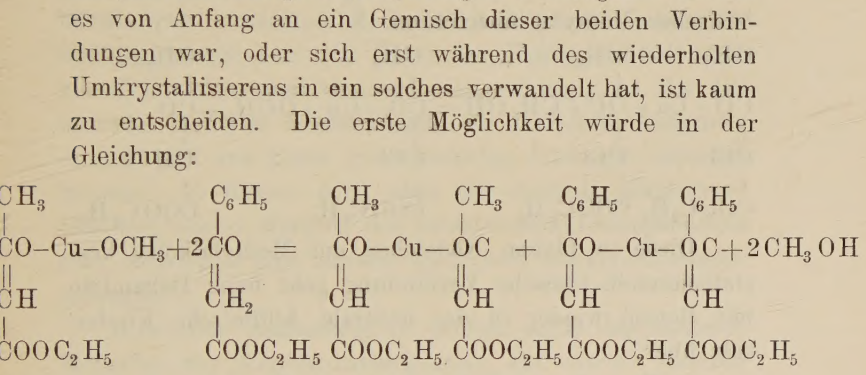
Gemischte Kupferverbindung des Acetessigesters und Benzoylessigesters.

Solche gemischte Kupferverbindungen konnten als Ausgangsmaterial für synthesische Reaktionen von Interesse sein. So sollten sich in Analogie zu der Conrad Gutzeit'schen Synthese des Dimethylpyrondicarbonsäureesters[1])

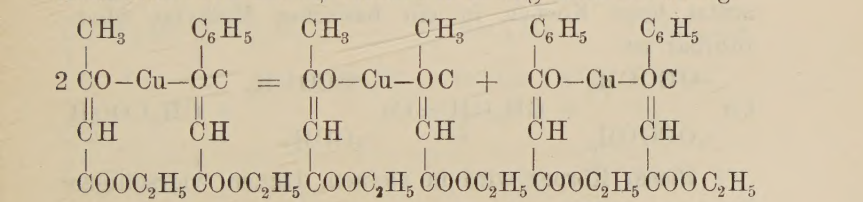
[1]) Ber. 19,19; 31,3153.

durch Phosgen ein Methylphenylpyrondicarbonsäureester darstellen lassen.

Der Versuch hat diese Vermutungen nicht bestätigt. Beim Zusammenerwärmen von basischem Methylat des Kupferacetessigesters mit Benzoylessigester wurde ein Produkt erhalten, welches sich durch fractionnierte Krystallisation aus Benzol in gewöhnlichen Kupferacetessigester und Kupferbenzoylessigester zerlegen liess. Ob es von Anfang an ein Gemisch dieser beiden Verbindungen war, oder sich erst während des wiederholten Umkrystallisierens in ein solches verwandelt hat, ist kaum zu entscheiden. Die erste Möglichkeit würde in der Gleichung:



ihren Ausdruck finden, die zweite in folgender Gleichung:



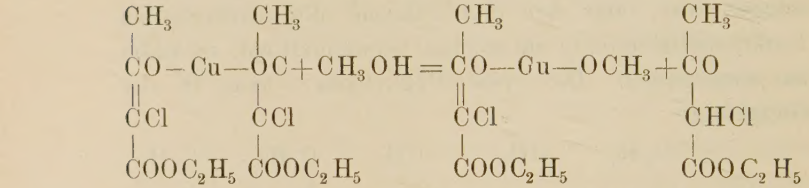
Es spricht sich in dem gefundenen Verhalten eine ähnliche Tendenz zur Bildung einfacher Verbindungen aus, wie in dem bekannten Übergang gemischter Säureanhydride in zwei einfache bei der Destillation.

Zu Kap. III: Die Einwirkung von trockenem Methylalkohol ist bisher nur bei den Kupferverbindungen des Acetessigesters und des Benzoylessigesters studiert worden. Um einen Überblick über den Umfang der Reaktion zu gewinnen, wurden eine Reihe von anderen Kupfersalzen der Untersuchung unterworfen. Dabei zeigten sich nun die mannigfaltigsten Unterschiede.

1. Bildung basischer Methylate
(wie beim Acetessigester).

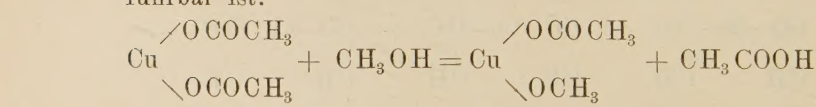
Weitere Beispiele: **a) Kupferchloracetessigester**
b) Kupferacetat.

a) Dem Kupferacetessigester am ähnlichsten verhält sich die Kupferverbindung des α-Chloracetessigesters, welche von Allihn[1]) dargestellt worden ist. Durch Methylalkohol lässt sie sich bis 90% der Theorie in ein basisches Methylat überführen.



Diese in blauen Nädelchen aus Methylalkohol krystallisierende basische Verbindung geht beim Behandeln mit Benzol wieder in das neutrale Allihn'sche Kupfersalz über.

b) Besonders auffallend ist es, dass auch Kupferacetat beim Kochen in ein basisches Methylat überführbar ist:



Dieser Körper wird in kleinen, blauen, vierseitigen Täfelchen erhalten und ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Eine Rückverwandlung in neutrales Kupferacetat durch Benzol tritt hier nicht ein.

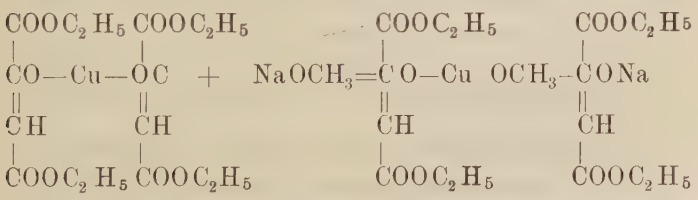
2. Durch Methylalkohol nicht zerlegbare Kupferverbindungen.
Beispiel: **Kupferoxalessigester.**

Der Kupferoxalessigester lässt sich im Gegensatz zu Kupferacetessigester aus Methylalkohol umkrystallisieren, ohne eine Veränderung zu erleiden.

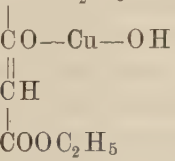
[1]) Ber. 11,567; 12,1298.

Dies kann die Folge der stärker sauren Natur des Oxalessigesters sein, welche eine „Alkoholyse“ verhindert. Ebenso gut lässt sich aber diese Erscheinung damit erklären, dass ein in der Lösung etwa entstehendes basisches Methylat leicht löslich ist und deshalb nicht zur Ausscheidung kommt. Da sich die Alkoholyse als ein umkehrbarer Vorgang darstellt, so wird sich in der Lösung ein Gleichgewichtszustand herstellen, in welchem das Verhältnis von basischem Methylat zu neutraler Kupferverbindung ausser von der Natur der Kupferverbindungen von Temparatur und Concentration abhängig ist. Ist das basische Methylat leicht löslich, so wird man Ausscheidungen erst aus höher concentrierten Lösungen erhalten können. In diesen wird aber die neutrale Kupferverbindung wegen Mangels des zersetzenden Lösungsmittels sehr vorwiegen und deshalb allein zum Auskrystallisieren gelangen.

Um diese Auffassung zu prüfen, sollte das basische Methylat des Kupferoxalessigesters auf einem anderen Wege — durch Natriummethylat — dargestellt werden:

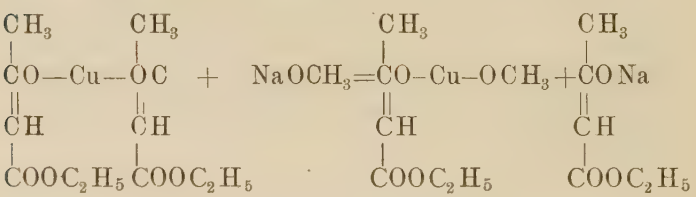


Als die Ingredienzien in berechneten Mengen in methylalkoholischer Lösung zusammengegeben wurden, fiel eine blaue, aus viel Methylalkohol in Nädelchen krystallisierende Kupferverbindung aus, welche aber nach der Analyse nicht das basische Methylat, sondern das basische Hydrat war:



Offenbar verdankt diese Substanz ihre Bildung der Feuchtigkeit, welche bei der Herstellung der Natriummethylatlösung nicht völlig ausgeschlossen werden konnte. Das bei dieser Reaktion entstandene Methylat war wahrscheinlich wieder seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht zur Ausscheidung gelangt und ist möglicherweise gegen Wasser besonders empfindlich.

Dass durch die berechnete Menge Natriummethylat Kupferverbindungen wirklich in basische Methylate übergeführt werden können, zeigte sich beim Acetessigester, bei welchem die durch folgende Gleichung dargestellte Reaktion leicht durchführbar ist:



Das oben erwähnte basische Hydrat des Kupferoxalessigesters wird durch Benzol leicht wieder in neutrale Verbindung zurückverwandelt.

3. Kupferverbindungen, welche Methylalkohol als Krystallalkohol addieren.

Beispiel: **Kupferbenzoylaceton.**

Das Kupferbenzoylaceton

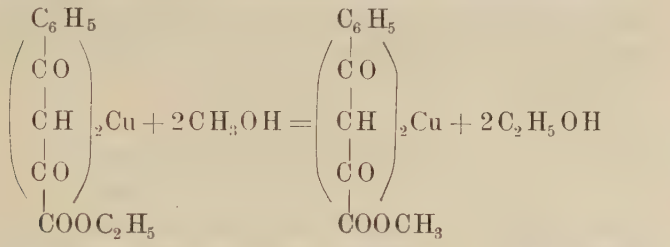
$$(C_6H_5—CO—CH—CO—CH_3)_2\,Cu$$

lässt sich aus heissem Methylalkohol, ähnlich wie der Kupferoxalessigester, unverändert umkrystallisieren. Beim Stehen mit Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur nimmt die blaugrüne Verbindung unter Änderung ihrer Farbe in hellgrün ein Molekül Krystallmethylalkohol auf. An der Luft verwittern die hellgrünen Krystalle, indem der Alkohol wieder entweicht.

4. Metylalkohol verdrängt den Aethylalkohol der Carbaethoxylgruppe.

Beispiel: **Acetophenonoxalester.**

Wenn man die Kupferverbindung des Acetophenonoxalsäureaetylesters mit Methylalkohol erhitzt, so wird eine recht augenfällige Veränderung beobachtet, welche in dem Ersatz der Aethyl- durch die Methylgruppe besteht. Es wird also Kupferacetophenonoxalsäureaethylester in Kupferacetophenonoxalsäuremethylester umgewandelt:



Zu dieser Umwandlung bedarf es verhältnismässig sehr grosser Mengen Methylalkohol.

Zu Kapitel IV.

Einwirkung von Methylalkohol auf andere Metallverbindungen.

Die Bildung basischer Methylate durch Methylalkohol wurde auch bei einer Reihe anderer Metallverbindungen des Acetessigesters beobachtet, so beim Magnesium-, Nikel- und Kobalt-Acetessigester, sodass diese Erscheinung nicht auf die Kupferverbindungen beschränkt ist. Der gewöhnliche (neutrale) Nikel- und Kobaltacetessigester konnte nicht in normaler Zusammensetzung erhalten werden; an Stelle dieser Verbindungen entstanden gut krystallisierende Körper von komplizierterer Zusammensetzung, die sich durch Methylalkohol in basische Methylate umwandeln liessen. Das Nähere über diese Verbindungen findet sich im experimentellen Teil. Erwähnenswert ist hier die Neigung der Nikel- und Kobaltverbindungen, sich mit

dem Lösungsmittel zu vereinigen, z. B. Krystallalkohol aufzunehmen.

Zu jenen Metallverbindungen, welche durch Methylalkohol nicht verändert werden, gehört der Nikeloxalessigester. der sich demzufolge ganz analog dem Kupferoxalessigester verhält, und ferner die krystallisierten gefärbten Ferriverbindungen des Oxymethylencamphers und des Benzoylacetons. Es scheint, als ob auch die übrigen untersuchten nicht krystallisierenden Ferriverbindungen von Acetessigester, Benzoylessigester, Formylbenzylcyanid und Formylphenylessigester beim Kochen mit Methylalkohol keine basischen Ferriverbindungen abzuscheiden im Stande sind.

Anhang.

Die Phenylbrenztraubensäure $C_6H_5-CH_2-CO-COOH$ giebt eine blaugrüne Eisenreaktion. Es erschien von Interesse, festzustellen, ob auch der Ester dieser Säure diese Reaktion noch zeigte. Dies war in der That der Fall und es ist somit nachgewiesen, dass auch die Gruppierung $C_6H_5—CH_2—CO—$ Metalle zu binden vermag. Doch gelang es nicht solche Metallverbindungen zu isolieren.

Experimenteller Teil.

Kapitel I.

Die Rückverwandlung des basischen Methylats des Kupferacetessigesters in die neutrale Verbindung durch Benzol.

1. Versuch.

2 g blaues, basisches Methylat des Kupferacetessigesters wurden mit der siebenfachen Menge siedenden Benzols gelöst. Beim Abkühlen schieden sich ungefähr 0,27 g eines Gemisches von wenig grüner neutraler Verbindung mit blauem Methylat aus. Dasselbe wurde nochmals, um völlige Umwandlung herbeizuführen, einige Zeit mit Benzol am Rückflusskühler erwärmt. Aus den vereinigten Mutterlaugen krystallisierte beim Einengen nur noch neutraler, grüner Kupferacetessigester (0,31 g) und durch weiteres Abdestillieren von Lösungsmittel wurden nochmals 0,4 g erhalten.

Es hatte sich jetzt die Mutterlauge bräunlich grün gefärbt und aus dieser schieden sich nach nochmaligem Einengen 0,4 g einer blätterigen, bronzefarbigen Masse aus. Beim Umkrystallisieren aus Benzol zerfiel dieselbe, indem sich aus der braungrünen Lösung wieder die grünen Nädelchen des neutralen Kupferacetessigesters (0,36 g) ausschieden.

Engte man die nunmehr braunen vereinigten Filtrate weiter ein, so blieb beim Absaugen schliesslich ein amorpher schwarzbrauner Körper auf dem Filter, während das Filtrat durch neutrale Kupferverbindung, — es wurden aus demselben noch 0,15 g erhalten — rein grün ge-

färbt ist. Die Gesamtmenge an neutraler Kupferverbindung betrug demnach 1,22 g statt der berechneten 1,44 g, erreicht also fast den theoretischen Wert, was in Anbetracht der kleinen Mengen und der wiederholten Filtrationen auf eine glatte Umwandlung deutet.

Der schwarzbraune Rückstand, ungefähr 0,4 g, wurde mit heissem Benzol zur Entfernung der letzten Spuren neutralen Kupferacetessigesters gründlich gewaschen. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich.

Die exsiccatortrockene Substanz wurde analysiert:

0,1630 g Sbst.: 0,0241 g CO_2, 0,0302 g H_2O
0,0793 g Sbst.: 0,0696 g CuO.

Dies Resultat stimmt nicht auf Kupfermethylat, wohl aber etwa auf eine Verbindung: $3\,CuO + CH_3OH$.

	Gefunden:	Berechnet für:	
		$Cu(OCH_3)_2$	$3\,CuO\,CH_3OH$
		$(CuC_2H_6O_2)$	$Cu_3CH_4O_4$
C	4,03	(19,14)	4,44
H	2,06	(4,78)	1,55
Cu	70,11	(50,56)	70,39

Um festzustellen, ob wirklich Methylalkohol ein Bestandteil des schwarzen Körpers sei, wurde der Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 70—75° bestimmt.

Für 0,0575 g betrug die Gewichtsabnahme 0,0070 g oder 12,17 %, während 0,0068 oder 11,84 % berechnet waren.

Der Versuch führte also nicht zu dem gedachten Resultat. Die intermediäre Bildung des hypothetischen Kupfermethylats blieb jedoch nicht ausgeschlossen. Die bronzefarbige Masse, die im Laufe der Untersuchung isoliert werden konnte, war beim Umkrystallisieren, wie bereits erwähnt wurde, in neutralen Kuferacdetessigester und ein in Benzol mit brauner Farbe leicht lösliches zweites Spaltungsprodukt aufgespalten worden. Zum Schlusse blieb ein völlig unlöslicher schwarzer Körper und dieser Umstand deutete daraufhin, dass das eben

erwähnte zweite Spaltungsprodukt noch Veränderungen unterworfen war, wobei es aus einem benzollöslichen in einen unlöslichen Körper verwandelt wurde.

2. Versuch.

Zweck eines neuen Versuches war es, das bronzefarbige Zwischenprodukt nochmals zu isolieren und dann genaueres über die weitere Umwandlung desselben in Erfahrung zu bringen.

Es wurden diesmal 6,5 g des basischen Methylates verarbeitet und dabei genau in derselben Weise wie bei dem ersten Versuch verfahren. Diesmal gestaltete sich die Umwandlung der blauen Verbindung ganz anders. Durch zwölf verschiedene Krystallisationen wurden 4,3 g statt der berechneten 4,7 g des neutralen grünen Kupferacetessigesters erhalten. Die anfangs tiefgrünen Lösungen hatten sich mit der Zeit braungrün, dann braun gefärbt, ohne dass die beim ersten Versuch isolierte bronzefarbige Masse beobachtet worden war. Nach der siebenten Krystallisation hatte sich bei weiterem Einengen der Lösung ein zähflüssiges, braunes Harz gebildet, das erst nach wiederholtem Aufkochen mit Benzol wieder in Lösung ging. Aus dieser braunen Lösung schied sich nun weiter neutrale Kupferverbindung aus und schliesslich nach der zwölften Krystallisation blieb abermals ein braunes Harz als Rückstand, das diesmal jedoch nicht wieder in Lösung zu bringen war. Beim Eintrocknen an der Luft zerfiel es zu einem schwarzbraunen, unlöslichen Pulver. Dasselbe wurde noch mit Benzol ausgekocht und dann analysiert:

0,3254 g Sbst.: 0,1016 g CO_2, 0,0451 g H_2O, 0,2461 g CuO.

	2. Versuch	1. Versuch (s. oben)
C	8,25	4,03
H	1,54	2,06
Cu	60,39	70,11

Es hatte sich also wieder ein compliciertes Produkt gebildet, für das aber eine irgend theoretisch deutbare Formel nicht aufzustellen war.

Die Unterschiede, die sich bei diesen beiden Versuchen bemerkbar machten, deuten darauf hin, dass die Zusammensetzung des zweiten Reaktionsproduktes wesentlich von der Concentration der Lösungen und der Temperatur beeinflusst wird.

3. Versuch.

Ein dritter Versuch wurde bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt.

12,1 g des basischen Methylates wurden mit der zehnfachen Menge Benzol übergossen. Nach einem Tage waren noch in der blaugrünen Lösung 7 g nahezu unveränderter, blauer Verbindung suspendiert. Diese wurden mit frischem Benzol in derselben Weise behandelt. Auch jetzt blieben ungefähr noch 5 g der basischen Verbindung zurück. Es gelang überhaupt nur schwierig das basische Methylat völlig umzuwandeln. Die Lösungen waren dunkelgrün gefärbt und behielten diese Färbung während des ganzen Versuches. Durch Abdunsten von Lösungsmittel im Vakuum konnten allmälig 4 g des neutralen grünen Kupferacetessigesters abgeschieden werden.

Nun aber hatte sich ein in feuchtem Zustand harziger, wenn trocken glasspröder, glänzender Bodensatz gebildet. Derselbe löste sich in Benzol und Aether leicht mit grüner Farbe. Es war aber nicht möglich aus diesen Lösungen noch weiter neutrale Kupferverbindung zu gewinnen.

Anders verhielt sich dieser Rückstand gegen absoluten Methylalkohol, worin er sich nur teilweise mit tiefgrüner Farbe unter Zurücklassung eines schwarzen Pulvers löste.

Es wurde nun die schwarzgrüne Masse fein zerrieben und mit viel Methylalkohol ausgeschüttelt. Man liess absitzen und goss die grüne, alkoholische Lösung vom

Ungelösten ab. Mit dem Rückstand wurde ganz in derselben Weise verfahren, und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis der Methylalkohol völlig farblos erschien. So blieb zuletzt ein schwarzer, glänzender Körper, der unter dem Mikroskop in dünner Schicht dunkelgrün durchschien. Er war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz ergab folgendes:

0,1720 g Sbst.: 0,0952 g CO_2, 0,0431 g H_2O, 0,1072 g CuO
0,2213 g Sbst.: 0,1213 g CO_2, 0,0560 g H_2O. 0,1369 g CuO

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$CuC_2H_6O_2$
C	15,09	14,95	19,14
H	2,78	2,81	4,78
Cu	49,77	49,39	50,56

Das Kupfermethylat war also wieder nicht isoliert worden.

Ist auch bei dieser in der Kälte durchgeführten Spaltung ein Produkt entstanden, dessen Zusammensetzung sich der des Kupfermethylats einigermassen nähert, so erscheint es nach diesen drei Versuchen doch unwahrscheinlich, dass sich dieser Körper fassen lassen würde.

In den grünen alkoholischen Lösungen schied sich beim Stehen eine etwa 0,2 g betragende Menge mikroskopisch feiner, vierseitiger Täfelchen aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden dieselben durch die Kupferbestimmung als blaues basisches Methylat erkannt:

0,1722 g Sbst.: 0,0606 g CuO

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_4Cu$
Cu	28,11	28,38

Beim Einengen der Lösungen wurde noch mehr davon erhalten, ausserdem aber 3.7 g des neutralen Kupferacetessigesters.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich also, dass sich bei der Einwirkung von Benzol auf das basische Methylat des Kupferacetessigesters stets sehr kupferreiche, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche, schwarzbraune bis schwarzgrüne Rückstände bilden, je nachdem die Reaktion in der Hitze oder bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, deren Zusammensetzung jedoch dem hypothetischen Kupfermethylat nicht entspricht. Es scheinen diese Endprodukte vielmehr sehr complicierter Natur zu sein.

Kapitel II.

Versuch der Darstellung einer gemischten Kupferverbindung des Acet- und Benzoylessigesters.

Um die gemischte Kupferverbindung des Acet- und Benzoylessigesters zu gewinnen und diese dann für die Darstellung des Phenylmethylpyrondicarbonsäureesters weiter zu verwenden, wurde das basische Methylat des Acetessigesters mit der berechneten Menge Benzoylessigester versetzt, und auf dem Wasserbade längere Zeit, bis die Masse staubtrocken geworden war, erwärmt. Eine Reaktion machte sich durch den Farbenumschlag von blau nach grün sofort bemerkbar. Das eigentümlich gelbgrün gefärbte Reaktionsprodukt wurde aus Benzol umkrystallisiert, und beim Abkühlen schieden sich in der Mutterlauge feine Nädelchen in dichten Aggregaten aus.

Die Analyse derselben lieferte jedoch nie auch nur annähernd übereinstimmende Werte, ein Umstand, der die Einheitlichkeit des Reaktionsproduktes zweifelhaft erscheinen lassen musste.

Diese Vermutung bestätigte sich. Beim Versuch aus Aether umzukrystallisieren, schieden sich in der Mutter-

lauge zuerst mikroskopisch, feine, durchsichtige, glänzende Täfelchen von olivgrüner Farbe aus. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 182°.

Es wurde nun beobachtet, dass auch aus der dunkelgrünen Benzollösung sich verschiedenartige Produkte nach einander ausschieden. Eine erste Krystallisation bestand aus mikroskopisch feinen Nädelchen von gelbgrüner Farbe. Auch diese schmolzen, wie die aus Aether erhaltenen Täfelchen, bei 182°. Spätere Ausscheidungen zeigten tieferliegende, von einander abweichende Schmelzpunkte. Es lag offenbar ein Gemisch vor. Die Trennung der einzelnen Bestandteile konnte auf Grund der wenn auch wenig verschiedenen Löslichkeit derselben in Benzol durch fractionierte Krystallisation bewerkstelligt werden. So gelang es schliesslich, grössere Mengen zweier Körper zu isolieren.

Die Analyse des in Aether und Benzol schwerer löslichen bei 182—183° schmelzenden Körpers ergab nach dreimaligem Umkrystallisieren Folgendes:

0,1584 g Sbst. : 0,3469 g CO_2, 0,0727 g H_2O
0,1243 g Sbst. : 0,2700 g CO_2, 0,0589 g H_2O
0,1372 g Sbst. : 0,0241 g CuO.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	I.	II.	($C_{17}H_{20}O_6Cu$ Gemischte Kupferverb.)	$C_{22}H_{22}O_6Cu$ Kupferbenzoylessigester.
C	59,73	59,24	(53,18)	59,25
H	5,10	5,26	(5,21)	4,94
Cu	14,02		(16,58)	14,21

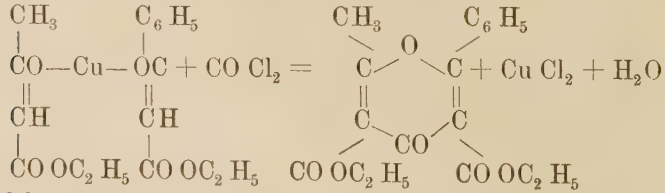
Er ist demnach nichts anderes als der neutrale Kupferbenzoylessigester, womit auch der Schmelzpunkt übereinstimmt.

Der andere, leichter lösliche Bestandteil des Gemisches wurde durch die Schmelzpunktsbestimmung — die grünen Nädelchen schmolzen bei 192° in Übereinstimmung mit den von Herrn Prof. W. Wislicenus gemachten Angaben, — als neutraler Kupferacetessigester erkannt.

Es gelingt also nicht, gemischte Kupferverbindungen darzustellen. Die intermediäre Bildung derselben ist jedoch vielleicht nicht ausgeschlossen, sie müssen aber dann sehr labiler Natur sein und sich leicht in die beständigen neutralen Verbindungen der einzelnen Ester umwandeln.

In wieweit obige Annahme berechtigt war, konnte sich eventuell aus der Einwirkung von Phosgen direkt auf das Reaktionsprodukt im Sinne der Conrad-Guthzeit'schen Synthese ergeben.

Es wurde das Reaktionsprodukt der Einwirkung von Benzoylessigester auf das basische Methylat des Kupferacetessigesters mit der berechneten Menge einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol unter guter Kühlung allmälig versetzt. Dabei bildete sich eine schwarzgrüne, breiige Masse, die man gut verschlossen sechs Wochen stehen liess. Es verlaufen nämlich nach den Angaben von Feist[1]), der aus dem Kupferbenzoylessigester nach obiger Synthese den Diphenylpyrondicarbonsäureester darstellte, derartige Reaktionen nur sehr langsam und auch quantitativ unbefriedigend. Alsdann wurde das Reaktionsprodukt mit lauwarmem Wasser behandelt, wobei völlige Lösung hätte erfolgen müssen, wäre die Reaktion in der gewünschten Weise nach der Gleichung:



erfolgt.

Thatsächlich blieb in der wässerigen Lösung weisses, unlösliches Kupferchlorür suspendiert. Die grün gefärbte Toluollösung roch stark nach Benzoylessigester. Nach dem Verdunsten des Toluos an der Luft blieb ein gelblich gefärbtes Öl, in dem sich noch etwas Kupferchlorür abgesetzt hatte. Bei der Destillation im Vakuum wurde

[1]) Ber. 23, 3736.

dasselbe als Benzoylessigester erkannt, indem der grösste Teil unter einem Druck von 20 mm zwischen 165 und 175° überging.

Es müssen bei diesem Versuch tiefgreifende Zersetzungen stattgefunden haben und besonders scheint der Acetessigester zerstört worden zu sein. Von diesem konnte nichts mehr vorgefunden werden.

Vielleicht ist dieses unerwartete Resultat dadurch zu erklären, dass die Reaktionsmasse lange Zeit in einem Fensterabzug der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt gewesen war.

Ein Beweis für die Existenz einer gemischten Kupferverbindung konnte also durch diese Untersuchung nicht erbracht werden.

Kapitel III.

Verhalten anderer Kupfersalze gegen Methylalkohol.

Nach den mit neutralem Kupferacet- und Kupferbenzoylessigester gemachten Beobachtungen war es von Interesse, über die Einwirkung von Methylalkohol auf andere ähnliche Kupferverbindungen Näheres in Erfahrung zu bringen. Es zeigte sich im Laufe der Untersuchungen, dass Methylalkohol in recht mannigfaltiger Weise auf die neutralen Kupferverbindungen der β-Ketonsäureester und ähnlicher Körper zu wirken vermag.

1a) Verhalten des Kupferchloracetessigesters gegenüber absolutem Methylalkohol.

Dem neutralen Kupferacetessigester am ähnlichsten verhält sich die Kupferverbindung des α-Cloracetessigesters.

Wie Allihn zeigte, bildet auch dieser Ester, der durch allmäliges Zugeben der berechneten Menge Sulfurylchlorid zu Acetessigester[1]) in entsprechender Ausbeute erhalten

[1]) Ber. 11,567.

wird, Metallverbindungen,[1]) die jedoch zum Teil wenig beständig sind.

Am beständigsten ist die Kupferverbindung. Allihn erhielt dieselbe, in der gleichen Weise wie Conrad den Kupferacetessigester, durch Schütteln einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit dem freien Ester als dicken grünen Niederschlag. Aus Schwefelkohlenstoff schieden sich beim Umkrystallisieren stark glänzende, vierseitige Täfelchen ab.

Nach dem von Herrn Prof. W. Wislicenus angegebenen Verfahren zur Darstellung derartiger neutraler Metallverbindungen[2]) erhält man den Kupferchloracetessigester direkt in Form der oben erwähnten feinen, rautenförmigen Täfelchen.

Dieses Verfahren ist kurz folgendes: Die aetherische Lösung des Esters wird mit einer wässerigen Lösung der berechneten Menge Kupferacetat erschöpfend durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich die Kupferverbindung in der aetherischen Schicht in fester Form ab.

Der so erhaltene, aus Benzol umkrystallisierte Kupferchloracetessigester schmolz bei 169—170 °.

Für die Darstellung des basischen Methylates wurde das mit Alkohol und Aether ausgewaschene Rohprodukt direkt verwendet.

Kocht man die grüne neutrale Verbindung mit der zwanzigfachen Menge absoluten Methylalkohols am Rückflusskühler, so löst sie sich mit dunkelgrüner Farbe unter Zurücklassung eines blauen Rückstandes, dessen Menge ungefähr ein Drittel des angewendeten neutralen Kupferchloracetessigesters betrug. Lässt man nach dem Filtrieren die alkoholische Lösung in einer Kältemischung sich abkühlen, so krystallisiert ungefähr die Hälfte des angewendeten Kupferchloracetessigesters unverändert aus. Durch erneute Behandlung desselben mit Methylalkohol werden neue Mengen der basischen Verbindung gewonnen,

[1]) Ber. 12, 1298. [2]) Ber. 31, 3153.

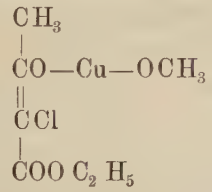
so dass schliesslich die Ausbeute 90 Prozent der Theorie erreicht.

Für die Analyse wurde die blaue Kupferverbindung aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert. Sie löst sich unverändert, aber nur sehr schwer mit blauer Farbe, um in Form mikroskopisch feiner blauer Nädelchen auszukrystallisieren. Unter allmäliger Zersetzung und Braunfärbung schmelzen dieselben bei etwa 180°.

0,1754 g Sbst. : 0,2096 g CO_2, 0,0712 g H_2O
0,2079 g Sbst. : 0,0634 g CuO
0,2052 g Sbst. : 0,1128 g Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für: $C_7 H_{11} O_4 Cl Cu$
C 32,59	32,57
H 4,50	4,27
Cl 24,34	24,58
Cu 13,59	13,76

Es hatte sich also, wie beim Kupferacetessigester und Kupferbenzoylessigester, wieder ein basisches Methylat



gebildet. Die blauen Nädelchen sind an der Luft beständig im Gegensatz zu der leicht zersetzlichen neutralen Verbindung.

Im Übrigen verhalten sie sich ganz so wie das basische Methylat des Kupferacetessigesters. Nur in absolutem Methylalkohol lösen sich dieselben unverändert. Alle anderen Lösungsmittel führen mehr oder weniger eine Umwandlung in die neutrale Verbindung herbei, indem sich blaugrüne bis grüne Lösungen bilden. Wieder wirkt Benzol am deutlichsten. Es ist eine fortschreitende Grünfärbung schon in der Kälte wahrzunehmen, beim Erwärmen bildet sich sofort eine dunkelgrüne Lösung.

Aether wirkt ähnlich, aber weniger intensiv. Alkohol wirkt am wenigsten deutlich; es bildet sich anfangs eine blaue Lösung, die allmälig grün wird, rascher beim Kochen.

1b) Über die Einwirkung von Methylalkohol auf Kupferacetat.

Durch öfteres Umkrystallisieren gereinigtes, im Vakuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Kupferacetat[1]) wurde wieder mit der zwanzigfachen Menge absoluten Methylalkohols am Rückflusskühler gekocht Es bildete sich nur sehr langsam eine tiefgrün gefärbte Lösung. Unter heftigem Stossen der Flüssigkeit fällt dann bei weiterem Kochen ein Niederschlag von mikroskopisch feinen, blauen, vierseitigen Täfelchen aus.

Diese blauen Kryställchen sind in Methylalkohol nahezu unlöslich und es wurde deshalb davon Abstand genommen, dieselben umzukrystallisieren.

Für die Analyse wurden sie zur Reinigung nochmals mit Methylalkohol ausgekocht:

0,3012 g Sbst. : 0,2580 g CO_2, 0,1053 g H_2O

0,1562 g Sbst. : 0,0806 g CuO

Gefunden:	Berechnet für: $C_3 H_6 O_3 Cu$
C 23,36	23,47
H 3,88	3,91
Cu 41,23	41,33

Also auch Kupferacetat bildet ein basisches Methylat.

Es zeigt dieses keinen festen Schmelzpunkt. Bei 150 ° fängt die Verbindung an sich allmälig zu zersetzen, schmilzt jedoch noch nicht bei 260 °.

Betreffs der Löslichkeitsverhältnisse gilt Ähnliches wie für die bisher betrachteten basischen Verbindungen.

In Aether und Benzol ist das Methylat völlig unlöslich. In Aethylalkohol löst es sich unter Zersetzung

[1]) Kupferacetat konnte nicht ohne Zersetzung bei 100 ° getrocknet werden.

mit grüner Farbe. Eine Rückverwandlung durch Benzol wurde nicht erreicht.

2. Über ein basisches Hydrat des Kupferoxalessigesters.

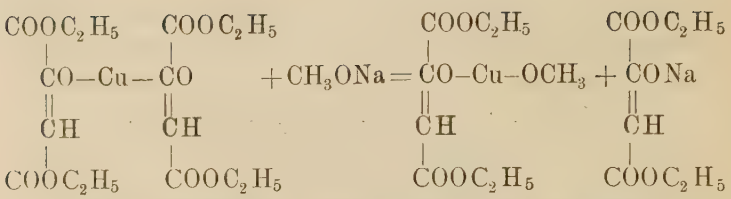
Ganz anders wie die besprochenen neutralen Kupferverbindungen verhält sich neutraler Kupferoxalessigester.

Dieser bereits früher von Herrn Prof. W. Wislicenus durch Umsetzung der Natriumverbindung mit einer Kupfersulfatlösung dargestellt[1]) wurde nach folgendem Verfahren in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten: Oxalessigester wird in Aether gelöst und mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Kupferacetat geschüttelt. Dabei fiel der grösste Teil der Kupferverbindung sofort aus. Ein kleiner Rest wurde nach dem Abstumpfen der in der wässerigen Schicht enthaltenen Essigsäure mit Natronlauge und abermaligem Durchschütteln abgeschieden. In Übereinstimmung mit den früheren Angaben schmolz die Kupferverbindung nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 162°.

Kocht man die neutrale Kupferverbindung mit der fünfzehnfachen Menge absoluten Methylalkohols, so löst sich dieselbe leicht und vollständig mit tiefgrüner Farbe. Auch längeres Kochen konnte keine Reaktion herbeiführen. Beim Abkühlen der Lösung schied sich dann, wie durch die Schmelzpunktsbestimmung festgestellt wurde, der neutrale Kupferoxalessigester unverändert aus. Als Lösungsmittel für diesen könnte also absoluter Methylalkohol verwendet werden.

Nachdem diesmal das allgemeine Verfahren zur Bildung einer basischen Verbindung versagt hatte, wurde der Versuch gemacht, durch Fällen der methylalkoholischen Lösung des Kupferoxalessigesters mit einer solchen von Natriummethylat eine Reaktion herbeizuführen. Den Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:

[1]) Ann. 246,315.



Es fiel thatsächlich sofort beim Zusammentreffen der Lösungen ein blauer Niederschlag in der tiefgrünen Flüssigkeit aus. Man krystallisierte wieder aus absolutem Methylalkohol um, worin sich die basische Verbindung nur sehr schwer mit dunkelblauer Farbe unverändert löst. Beim Abkühlen scheidet sie sich in mikroskopisch feinen, blauen Nädelchen aus.

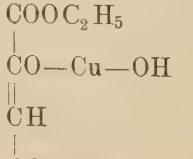
Dieselben zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt. Über 100° zersetzen sie sich allmälig, werden missfarbig, schliesslich braun und verflüssigen sich zwischen 215—220°.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde die basische Verbindung analysiert:

0,1642 g Sbst.: 0,2162 g CO_2, 0,0738 g H_2O
0,1723 g Sbst.: 0,2277 g CO_2, 0,0779 g H_2O
0,1766 g Sbst.: 0,2309 g CO_2, 0,0750 g H_2O
0,1987 g Sbst.: 0,0582 g CuO
0,0803 g Sbst.: 0,0242 g CuO.

	Gefunden:			Berechnet für:	
	I.	II.	III.	$C_9H_{14}O_6Cu$ (bas. Methylat)	$C_8H_{12}O_6Cu$ (bas. Hydrat)
C	35,99	36,03	35,66	(38,41)	35,86
H	4,98	5,01	4,72	(4,94)	4,51
Cu	23,45	24,03		(22,50)	23,75

Ein basisches Methylat hatte sich also diesmal nicht gebildet, vielmehr liegt nach den gefundenen Werten eine Verbindung $C_8H_{12}O_6Cu$ vor. Es hat diese dann zweifellos folgende Constitution:



stellt also das basische Hydrat des Kupferoxalessigesters vor, und musste unter Mitwirkung von Wasser entstanden sein, welche bei dem Operieren mit methylalkoholischen Natriummethylatlösungen wohl schwer völlig vermieden werden kann.

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob Natriummethylat stets in derselben Weise unter Bildung basischer Hydrate auf neutrale Kupferverbindungen zu wirken im Stande sei. Der dementsprechende Versuch wurde mit neutralem Kupferacetessigester durchgeführt. Hier aber wurde wieder basisches Methylat ausgefällt.

0,1514 g Sbst.: 0,0542 g CuO

	Gefunden:	Berechnet für:	
		$C_7H_{12}O_4Cu$ (bas. Methylat)	$C_6H_{10}O_4Cu$ (bas. Hydrat)
Cu	28,59	28,34	(30,33)

Nach dieser Beobachtung besitzt also Natriummethylat nicht allgemein die Fähigkeit, basische Hydrate zu bilden. Es ist vielmehr obige Reaktion wahrscheinlich auf eine grosse Empfindlichkeit des basischen Methylats des Kupferoxalessigesters Wasser gegenüber zurückzuführen, wobei also ein Austausch der OCH_3-Gruppe gegen die Hydroxylgruppe leicht erfolgt.

Im Übrigen zeigt das basische Hydrat des Kupferoxalessigesters das gleiche Verhalten wie die besprochenen basischen Methylate. Nur in absolutem Methylalkohol löst es sich unverändert. Alle anderen Lösungsmittel wirken zersetzend, indem blaugrüne bis grüne Lösungen entstehen.

Erwähnenswert ist das Verhalten gegen Benzol. Dieses löst die basische Verbindung ungemein leicht schon in der Kälte. Die concentrierte Lösung ist blaugrün gefärbt. Aus derselben scheiden sich wieder die blauen Nädelchen der basischen Verbindung aus. Lässt man einige Zeit stehen, so färbt sich die Benzollösung allmälig moosgrün und dann krystallisieren die feurig grünen Nädelchen der neutralen Verbindung, wie durch die

Schmelzpunktsbestimmung festgestellt wurde. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein tiefgrün gefärbter, amorpher Rückstand.

Auch freiem Ester gegenüber zeigt das Hydrat das gleiche Verhalten wie das Methylat des Kupferacetessigesters. Erwärmt man die blaue basische Verbindung mit der berechneten Menge Oxalessigester auf dem Wasserbad, so erfolgt quantitativ Umwandlung in die neutrale grüne Verbindung.

3. Über das Verhalten des Kupferbenzoylacetons absolutem Methylalkohol gegenüber.

Die Kupferverbindung des Benzoylacetons wird nach Claisen[1]) durch Fällen der alkoholischen Lösung des Diketons mit einer wässerigen Kupferacetatlösung erhalten und bildet bläulich grüne Nädelchen. In nahezu quantitativer Ausbeute erhält man die Verbindung beim Schütteln aetherischer Lösungen mit wässeriger Kupferacetatlösung.

Sie wurde mit der dreissigfachen Menge absoluten Methylalkohols auf dem Wasserbade gekocht. Das Kupferbenzoylaceton hatte sich auch nach längerer Zeit nicht völlig gelöst. Nach dem Abgiessen von dem Rückstand, der durch Schmelzpunktsbestimmung (195—196°) als neutrale Verbindung idenficiert wurde, schieden sich in der grünen Lösung beim Abkühlen wieder die blaugrünen Nädelchen des Kupferbenzoylacetons aus. Neben diesen wurden allerdings auch einzelne hellgrüne Kryställchen von derberer Ausbildung beobachtet. Nach dem Filtrieren dieser Krystallisation schieden sich in der Mutterlauge nur noch solche ab. Es war also auch hier die neutrale Verbindung durch den Methylalkohol verändert worden.

Ein zweiter Versuch hatte den Zweck sofort eine vollständige Umwandlung der blaugrünen in die hellgrüne Verbindung herbeizuführen. Beim Kochen mit der fünfzigfachen Menge löste sich das Kupferbenzoyl-

[1]) Ber. 20,2181.

aceton ganz. Aber auch nach vierstündigem Kochen schieden sich wieder nur die blaugrünen Nädelchen der neutralen Verbindung aus. Es wurde nun aber die Beobachtung gemacht, dass sich nach längerem Stehen in der Mutterlauge diese vollständig in die derberen hellgrünen Nädelchen umgewandelt hatten.

Sie zeigten denselben Schmelzpunkt wie die neutrale Verbindung, nachdem sich zwischen 75—80° die Farbe von hellgrün nach blaugrün geändert hatte.

Eine basische Verbindung konnte sich also unmöglich gebildet haben. Wohl aber deutete das ganze Verhalten der hellgrünen Nädelchen darauf hin, dass diese einfach die neutrale Verbindung mit Methylalkohol als Krystallalkohol vorstellten. Diese Vermutung gewann noch mehr an Wahrscheinlichkeit durch das Verhalten der Kryställchen an der Luft, indem sie sich rasch in die blaugrünen Nädelchen des neutralen Kupferbenzoylacetons umwandeln.

Die Bestätigung obiger Annahme wurde durch die Analyse erbracht. Die rasch abgesaugten zwischen Filtrierpapier abgepressten Nädelchen wurden im Trockenschrank bei 68—75° zur Gewichtsconstanz erhitzt. Für 0,1999 g Substanz betrug der Gewichtsverlust 0,0156 g. Die Theorie verlangte für den Austritt von einem Molekül Methylalkohol 7,67 % als Gewichtsverlust. Der Beobachtung entsprechen 7,80 %.

Die Kupferbestimmung der vom Krystallalkohol befreiten Substanz ergab Folgendes:

0,1901 g Sbst. : 0,0389 g CuO

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{20}H_{18}O_4Cu$
Cu	16,35	16,45

Absoluter Methylalkohol vermag also auf Kupferbenzoylaceton nicht unter Bildung basischer Verbindungen zu wirken. Wie die Untersuchung zeigt, wird bei gewöhnlicher Temperatur nur Methylalkohol als Krystallalkohol aufgenommen, indem sich beim Stehen in der

Mutterlauge die blaugrünen Nädelchen allmälig, aber vollständig in die hellgrünen derberen Kryställchen verwandeln.

4. Umwandlung des Kupferacetophenonoxalsäureaethylesters durch absoluten Methylalkohol.

(Acetophenonoxalsäuremethylester.)

Wieder in ganz anderer Weise vermag die neutrale Kupferverbindung des Acetophenonoxalsäureaethylesters, die nach Claisen[1]) durch Fällen der alkoholischen Lösung des Esters mit wässeriger Kupferacetatlösung erhalten wird, mit Methylalkohol zu reagieren. Kocht man die weissgrünen, mikroskopisch feinen Nädelchen mit der fünfzehnfachen Menge absoluten Methylalkohols, so lösen sie sich verhältnismässig leicht vollständig mit dunkelgrüner Farbe. Erst nach längerer Zeit fällt unter heftigem Stossen der Flüssigkeit ein krystallinischer Niederschlag, bestehend aus mikroskopisch feinen, olivgrünen rautenförmigen Täfelchen nieder. Im Filtrat scheiden sich beim Erkalten noch mehr davon aus. Destilliert man den Methylalkohol ab, so bleibt ein Gemisch von neutralem Kupferacetophenonoxalester mit olivgrünen Kryställchen des Reaktionsproduktes. Beim Kochen mit neuen Mengen absoluten Methylalkohols wird die völlige Umwandlung erreicht.

Für die Analyse wurde aus Methylalkohol, worin sich die olivgrünen Täfelchen nur schwer lösen, umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt eines zweimal umkrystallisierten Präparates lag bei 240—241°, wobei jedoch schon von 220° an fortschreitende Zersetzung wahrzunehmen ist.

0,1712 g Sbst. : 0,3503 g CO_2, 0,0579 g H_2O
0,1401 g Sbst. : 0,0235 g CuO
0,1398 g Sbst. : 0,0236 g CuO

[1]) Ber. 20,2184.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	I.	II.	$C_{12}H_{14}CuO_5$ (bas. Methylat)	$C_{22}H_{18}CuO_8$ (Kupferverb. d. Methylesters)
C	55,80	—	(49,78)	55,77
H	3,76	—	(4,47)	3,80
Cu	13,41	13,45	(20,23)	13,39

Nach den gefundenen Werten hat die Verbindung also die Zusammensetzung $C_{22}H_{18}CuO_8$. Es ist dies aber die des Acetophenonoxalsäuremethylesters.

Durch diese Reaktion ist gleichzeitig ein Mittel an die Hand gegeben, den Acetophenonoxalsäureaethylester in den Methylester überzuführen. Durch Schütteln mit Schwefelsäure und Aether wird der Kupferacetophenonoxalsäuremethylester zersetzt unter Bildung von Kupfersulfat und des freien Esters, der dabei in den Aether geht. Beim Abdunsten des Lösungsmittels erhält man den Ester in Form langgestreckter, gelblichweisser, durchsichtiger Prismen, die sich an der Luft unter Braunfärbung leicht zersetzen. Der Schmelzpunkt des aus Aether dreimal umkrystallisierten Esters liegt bei 59°[1]).

0,2575 g Sbst.: 0,6038 g CO_2, 0,1108 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{11}H_{10}O_4$
C	63,95	64,08
H	4,78	4,85

Eine alkoholische Lösung des Esters wird von Eisenchlorid tiefrot gefärbt.

Kapitel IV.

1. Über ein basisches Methylat des Magnesiumacetessigesters.

Neutraler Magnesiumacetessigester, der durch Fällen einer mit Clorammonium und Ammoniak versetzten klaren

[1]) Dieser Ester ist im Claisen'schen Laboratorium bereits aus Acetophenon und Oxalsäuremethylester dargestellt, wie aus einer Untersuchung von Drude hervorgeht (Ber. 30.955). Der Schmelzpunkt wird dort zu 62° angegeben.

Lösung von Magnesiumsulfat mit Acetessigester als weisser Niederschlag erhalten wird[1]), vermag ein basisches Methylat zu bilden.

Die mehrmals aus Benzol umkrystallisierte Verbindung wurde mit der dreissigfachen Menge absoluten Methylalkohols am Rückflusskühler gekocht. Sie löst sich nur sehr schwer und erst nach zweistündigem Kochen völlig. Erhitzt man noch längere Zeit und filtriert dann, so scheiden sich in dem schwach gelblich gefärbten Filtrat sofort mikroskopisch feine, weisse, seideglänzende Nädelchen aus.

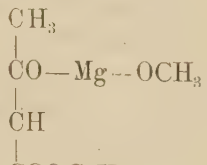
Ein dreimal umkrystallisiertes Präparat, — die Mutterlaugen sind dann völlig farblos, — zeigt keinen festen Schmelzpunkt mehr. Von 230° an zersetzt sich die Substanz allmälig, färbt sich gelb, schmilzt aber noch nicht bei 275°.

Die Analyse wurde unter Beimischung von Kaliumbichromat zur Austreibung der Kohlensäure aus der Magnesiumasche ausgeführt.

0,0856 g Sbst. : 0,1441 g CO_2, 0,0513 g H_2O
0,2441 g Sbst. : 0,0524 g MgO.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_7H_{12}MgO_4$
C	45,91	45,57
H	6,66	6,51
Mg	12,93	13,18

Die Verbindung ist also der Kupferverbindung analog und hat die Zusammensetzung:



[1]) Conrad Ann. 188,269.

2. Über die Nikel- und Kobaltverbindungen des Acetessigesters.

Nach Conrad[1]) scheidet sich „der neutrale Nikelacetessigester $(CH_3—CO=CH—COOC_2H_5)_2Ni$, wenn man eine mit Clorammonium und Ammoniak versetzte Nikelsulfatlösung mit Acetessigester schüttelt, als grüner schwammiger Niederschlag aus.

Kobaltacetessigester $(CH_3—CO=CH—COOC_2H_5)_2Co$ erhält man als rosenroten Niederschlag wenn eine mit Clorammonium und Ammoniak versetzte Kobaltsulfatlösung mit Acetessigester geschüttelt wird und längere Zeit in Berührung bleibt.

Kobalt- und Nikelacetessigester lösen sich in heissem Benzol und Aether auf und krystallisieren beim Erkalten der Lösung in mikroskopisch langgestreckten Tafeln, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen."

Auch diese Metallverbindungen sollten auf ihr Verhalten gegen absoluten Methylalkohol untersucht werden. Zur Darstellung des neutralen Nikelacetessigesters wurde eine aetherische Lösung von Acetessigester mit wässeriger Nikelacetatlösung geschüttelt.

Zunächst färbt sich die Aetherschicht grün. Erst bei dem Abstumpfen der Nikelacetatlösung mit Natronlauge bis zur schwachsauren Reaktion und gleichzeitigem Schütteln fällt ein blassgrüner, krystallinischer Niederschlag aus. Er besteht aus mikroskopisch feinen, rautenförmigen Täfelchen.

Aus heisser Benzollösung krystallisiert die Nikelverbindung in derben, hellglänzenden, prachtvoll smaragdgrünen Krystallen, die jedoch rasch, besonders beim Absaugen, verwittern und zu einem feinen blassgrünen Pulver zerfallen.

Zum Unterschied von den bisher betrachteten neutralen Metallverbindungen zeigt diese Nikelverbindung keinen festen Schmelzpunkt, verhält sich also in dieser Beziehung eher wie eine basische Verbindung. Über

200° zersetzt sie sich allmälig, färbt sich gelblich bis braun, schmilzt aber noch nicht bei 270°.

Da diese Beobachtungen von den Conrad'schen in einigen Punkten abwichen, wurden einige Analysen von dem verwitterten Produkt ausgeführt:

0,1797 g Sbst. : 0,2803 g CO_2, 0,0929 g H_2O
0,1811 g Sbst. : 0,2839 g CO_2, 0,0928 g H_2O
0,1475 g Sbst. : 0,0308 g Ni
0,2359 g Sbst. : 0,0487 g Ni

	Gefunden:		Berechnet für:	
	I.	II.	$C_{12}H_{18}NiO_6$ (Nikelacetessigester)	$C_{20}H_{34}NiO_{11}$
C	42,54	42,75	(45,45)	42,27
H	5,74	5,70	(5,65)	6,04
Ni	20,88	20,65	(18,24)	20,68

Anm. Noch besser würde eine allerdings kaum verständliche Formel $C_{20}H_{32}Ni_2O_{11}$ passen:

C	42,42
H	5,71
Ni	20,72

oder auch $C_{20}H_{33}Ni_2O_{11}$, wobei dann ein Nikelatom dreiwertig sein müsste.

Diese Resultate zeigten, dass nicht der neutrale Nikelacetessigester, wie ihn Conrad beobachtete, vorlag. Es scheint vielmehr eine basische Verbindung entstanden zu sein. Mit dieser Annahme würde es sich auch vereinbaren lassen, dass die Verbindung keinen festen Schmelzpunkt, wie die neutralen Metallverbindungen, besitzt.

Man hatte nun zunächst daran denken müssen, dass die Darstellungsmethode ausschlaggebend für den Gang der Reaktion sei, und um darüber Aufschluss zu erhalten, wurde die Nikelverbindung auch nach dem Conradschen Verfahren durch Schütteln einer mit Chlorammonium und Ammoniak versetzten Nikelsulfatlösung mit dem freien Acetessigester dargestellt. Es bildet sich sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein schwammiger grüner Niederschlag. Aber auch jetzt

krystallisierten aus einer heissen Benzollösung dieselben derben, smaragdähnlichen, leicht verwitternden Krystalle, wie sie bereits oben beschrieben wurden, aus.

Auch betreffs des Schmelzpunkts wurden dieselben Beobachtungen gemacht:

0,1603 g Sbst.: 0,2499 g CO_2, 0,0821 g H_2O, 0,0425 g NiO
0,1499 g Sbst.: 0,2331 g CO_2, 0,0784 g H_2O, 0,0396 g NiO

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{20}H_{34}Ni_2O_{11}$
C	42,52	42,41	42,27
H	5,69	5,81	6,04
Ni	20,84	20,75	20,68

Es lag also wieder der complicierte, nicht aber der von Conrad beschriebene neutrale Ester vor.

Man konnte nun noch vermuten, dass das Lösungsmittel (Benzol) beim Umkrystallisieren verändernd auf die Zusammensetzung des Esters wirkte.

Ein Teil des Rohproduktes wurde deshalb aus Aether umkrystallisiert. Die Nikelverbindung löst sich darin nur sehr schwer. Im Filtrat scheidet sie sich in denselben mikroskopischen rautenförmigen Täfelchen aus, wie sie direkt bei der Darstellung des Nikelesters nach dem ersten Verfahren erhalten worden waren.

Diese Analyse ergab wieder die für die complicierte Nikelverbindung giltigen Werte:

0,1794 g Sbst.: 0,2797 g CO_2, 0,0965 g H_2O, 0,0473 g NiO
0,1336 g Sbst.: 0,2080 g CO_2, 0,0699 g H_2O, 0,0355 g NiO

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{20}H_{34}Ni_2O_{11}$
C	42,52	42,46	42,27
H	5,61	5,81	6,04
Ni	20,75	20,88	20,68

Als drittes Lösungsmittel diente absoluter Aethylalkohol. Darin löst sich die Nickelverbindung beim Kochen verhältnismässig leicht mit grüner Farbe. Beim Abkühlen schieden sich zunächst wieder die oben beschriebenen,

mikroskopisch feinen Täfelchen, dann aber auch kugelige Aggregate feinster, weissgrüner, seideglänzender Nädelchen aus. Durch fractionnierte Krystallisation wurden die letzteren rein erhalten. Diesmal ergaben sich folgende Werte:

0 1204 g Sbst.: 0,1927 g CO_2, 0,0730 g H_2O, 0,0271 g NiO

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{24}H_{46}Ni_2O_{13}$ – $C_{20}H_{32}Ni_2O_{11}+2C_2H_5OH$
C	43,65	43,64
H	6,74	7,04
Ni	17,69	17,78

Bei der Verbrennung wurde die Beobachtung gemacht, dass die Verbrennungsprodukte, Wasser und Kohlensäure, schon bei sehr niederer Temperatur auftraten. Dieser Umstand musste darauf hinweisen, dass ein leicht flüchtiger Bestandteil im Molekül vorhanden sei. Es musste wohl an Krystallalkohol gedacht werden.

Zum Nachweis desselben wurde die Substanz im Trockenschranke bei einer Temperatur von 78—80° zur Gewichtsconstanz erhitzt. Für 0,3845 g Sbst. betrug der Gewichtsverlust 0,0533 g oder 13,86%. Für die Formel $C_{20}H_{34}Ni_2O_{11}+2C_2H_5OH$ berechnen sich 13,96%

Die Analyse der so behandelten Substanz lieferte die Werte:

0,1556 g Sbst.: 0,2441 g CO_2, 0,0805 g H_2O, 0,0398 g NiO

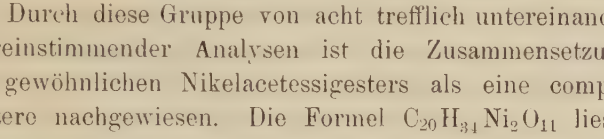
	Gefunden:	Berechnet für: $C_{20}H_{34}Ni_2O_{11}$
C	42,78	42,27
H	5,76	6,04
Ni	20,12	20,68

Es lag jetzt also wieder der complicierte Ester vor.

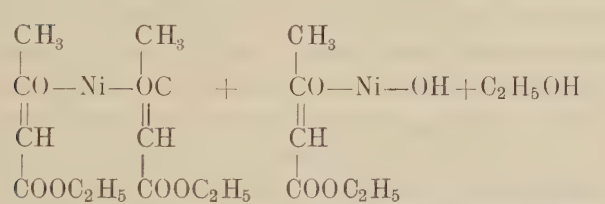
In diesem Verhalten des Esters in alkoholischer Lösung, sowie, wie später gezeigt werden soll, im Verhalten der durch Methylalkohol gewonnenen basischen Derivate desselben gibt sich für alle die Nikelverbindungen des Acetessigesters eine ausgesprochene Neigung, Lösungsmittel in Molekül aufzunehmen, zu erkennen. Es lässt

sich unter diesen Umständen dann auch für den raschen Zerfall der derben, aus Benzol erhaltenen Krystalle eine Erklärung finden. Es dürfte dabei Benzol als Krystallbenzol ins Molekül eingetreten sein, dessen Flüchtigkeit das Verwittern der Krystalle zur Folge hat.

Durch diese Gruppe von acht trefflich untereinander übereinstimmender Analysen ist die Zusammensetzung des gewöhnlichen Nikelacetessigesters als eine complicierte nachgewiesen. Die Formel $C_{20}H_{34}Ni_2O_{11}$ liesse sich in folgender Weise deuten:



oder



In welcher Form hier das Wasser beziehungsweise der Alkohol gebunden sein soll, ist freilich schwierig zu erklären, da die Verbindung als Ganzes aus Aether umkrystallisierbar ist, beim Umkrystallisieren aus Benzol Krystallbenzol, beim Umkrystallisieren aus Alkohol zwei Moleküle Krystallalkohol aufnimmt und beim Erwärmen wieder abgiebt Es ist ferner zu bemerken, dass die Analysen eigentlich besser zu einer um zwei oder ein Wasserstoffatom ärmeren Formel stimmen

Dass hier auf jedem Fall eine Verbindung von beträchtlicher Molekulargrösse vorliegt, zeigten die Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedepunktsmethode. Der Siedepunkt des Benzol blieb stets constant. Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung ist nicht durchführbar, da die

Nikelverbindung bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol nahezu unlöslich ist.

Eine Entscheidung darüber, welche Formel als wahrscheinlich anzunehmen ist, konnte nicht herbeigeführt werden, indessen sind noch compliciertere Formeln wohl wegen des Verhaltens der Verbindung gegen Methylalkohol ausgeschlossen. Genau wie beim normalen Kupferacetessigester entsteht hiebei ein basisches Methylat, welches in diesem Falle ein Molekül Krystallmethylalkohol enthält.

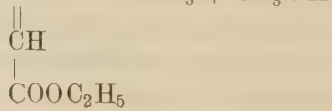
Kocht man den Nikelacetessigester mit der fünfzehnfachen Menge wasserfreien Methylalkohols am Rückflusskühler, so erfolgt leicht völlige Lösung. Nach längerer Zeit hört das ruhige Sieden auf und es fällt unter heftigem Stossen in der prächtig grünen Flüssigkeit ein feiner krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde aus absolutem Methylalkohol, in dem er nur sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert. Es scheiden sich dann beim Abkühlen leuchtend grüne, hellglänzende Kryställchen von octaederähnlicher Form aus.

Diese zeigen merkwürdiger Weise einen scharfen Schmelzpunkt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde dieser bei 162° gefunden.

0,2076 g Sbst. : 0,2916 g CO_2, 0,1194 g H_2O, 0,0619 g Ni

	Gefunden:		Berechnet für:
		$C_7H_{12}NiO_5$ (bas. Methylat)	$C_8H_{16}NiO_5$ $C_7H_{12}NiO_5 + CH_3OH$
C	38,31	48,38	38,28
H	6,39	5,48	6,38
Ni	23,46	26,87	23,44

Die gefundenen Werte stimmen auf eine methylalkoholhaltige Verbindung.



Es musste nun noch der Krystallalkohol bestimmt werden durch den Gewichtsverlust der Kryställchen im Vakuum und bei einer Temperatur von 68—72°.

Im Vakuum blieben sie gewichtsconstant. Bei 68—72° wurde für 0,3433 g Sbst. ein Gewichtsverlust von 0,0442 g nachgewiesen, oder 12,88%, während 12,76% berechnet sind.

Die Kryställchen waren dabei hellgrün und matt geworden. Der scharfe Schmelzpunkt ging mit dem Austritt des Methylalkohols verloren. Das reine basische Methylat zersetzt sich bei 220° allmälig, schmilzt aber noch nicht bei 260°. Es verhält sich also in dieser Hinsicht ganz analog den anderen basischen Verbindungen.

Ganz ähnliche Verhältnisse wurden bei den Kobaltverbindungen des Acetessigesters beobachtet. Nach Conrad entsteht wieder ein normaler Ester $(CH_3—CO=CH—COOC_2H_5)_2Co$. Es ist dies nicht der Fall. Es bildet sich thatsächlich wieder die dem complicierten Nikelacetessigester entsprechende Verbindung. Diese wurde wieder nach dem W. Wislicenus'schen Verfahren dargestellt, entsteht aber weit schwieriger wie die Nikelverbindung. Es ist hier notwendig den Verlauf der Reaktion zu schildern.

Beim ersten Durchschütteln der Kobaltacetatlösung mit der aetherischen Lösung des Esters, färbt sich diese nur schwach gelb. Stumpft man die Säure ab, indem man tropfenweise Natronlauge zugiebt, und schüttelt dann jedesmal heftig durch, so färbt sich die Aetherschicht immer intensiver, schliesslich tiefdunkelrot Auf weiteren Zusatz von Natronlauge bis zur schwachsauren Reaktion scheidet sich ein rotvioletter, schwammiger Niederschlag aus. Schüttelt man noch längere Zeit heftig weiter, so ändert der Niederschlag allmälig die Farbe, wird heller violett, schliesslich blassrosa und krystallinisch. Nach dem Trennen der Schichten wird der Niederschlag abgesaugt und zweckmässig erst mit absolutem Aether, bis dieser nicht mehr grünlich durchläuft, dann mit absolutem Alkohol und wieder mit Aether gewaschen.

Das aetherische Filtrat ist mossgrün gefärbt. Behandelt man dasselbe mit der Acetatlösung weiter in der eben beschriebenen Weise, so können neue Mengen der Kobaltverbindung erhalten werden.

Nach dem Trockenen über Schwefelsäure wurde aus Benzol umkrystallisiert. Der Niederschlag löste sich unter teilweiser Zersetzung — es bildet sich dabei ein voluminöses, grünlichblau oder grau gefärbtes unlösliches Produkt, — leicht mit dunkelroter Farbe. Aus der Benzollösung krystallisiert die Kobaltverbindung in grossen, glänzenden, rubinroten Krystallen, die aber, wie die entsprechende Nikelverbindung, an der Luft, besonders rasch beim Absaugen, zu einem rosenroten Pulver zerfallen.

Die Kobaltverbindung zeigt keinen festen Schmelzpunkt, sondern verflüssigt sich unter allmäliger, fortschreitender Zersetzung zwischen 210 und 224°.

0,1865 g Sbst. : 0,2887 g CO_2, 0,0927 g H_2O
0,1699 g Sbst. : 0,0361 g Co
0,1261 g Sbst. : 0,0270 g Co

	Gefunden:		Berechnet für:	
	I.	II.	$C_{12}H_{18}CoO_6$ (Kobaltacetessigester)	$C_{20}H_{34}CoO_{11}$
C	42,22	—	45,28	42,23
H	5,52	—	5,66	6,00
Co	21,25	21,41	18,87	20,76

Es wurde zuweilen beoachtet, dass sich die rote Benzollösung der Kobaltverbindung grün färbte. Beim Verdunsten des Benzols blieb dann ein grüner, schlammiger Rückstand, der in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war und beim Austrocknen in ein graues Pulver zerfiel.

Die Kobaltverbindung scheint gegen Feuchtigkeit empfindlich zu sein. Hiedurch und durch die Neigung zur Oxydation zu Kobaltiverbindungen werden wohl die Erscheinungen des Farbwechsels verursacht.

Bei der Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse wurde nämlich gefunden, dass sich der Kobaltester nur

in absolutem Aethyl- und Methylalkohol mit roter Farbe unzersetzt löst. In gewöhnlichem Aether löste sich die Kobaltverbindung unter Abscheidung des voluminösen missfarbigen Niederschlags mit gelblich- oder grünlich-brauner Farbe. In absolutem Aether erfolgte Lösung mit roter Farbe, aber auch unter Zersetzung. Die Rotfärbung ist unbeständig und wechselt rasch nach gelb. Gewöhnlicher Alkohol verhält sich ähnlich wie absoluter Aether. Zuweilen erfolgt völlige Lösung, oft bleibt ein Rückstand. Die rötliche Farbe der Lösung ist immer unbeständig, indem sie erst ganz verschwindet, dann einer gelben und endlich bläulichen Platz macht. Schüttelt man die Kobaltverbindung mit Wasser, so färbt sie sich unter Zersetzung blau.

Kocht man den complicierten Kobaltacetessigester mit der fünfzehnfachen Menge absoluten Methylalkohols, so löst er sich leicht mit roter Farbe, ohne dass aber, auch nach längerem Erhitzen eine Krystallabscheidung erfolgte. Nach dem Erkalten hatten sich in der jetzt nahezu farblosen Mutterlauge prächtig rubinrote, derbe Nädelchen abgesetzt.

Das zweimal umkrystallisierte Präparat schmilzt bei 135°

0,1481 g Sbst.: 0,2069 g CO_2, 0,0825 g H_2O 0,0473 g Co_3O_4

	Gefunden:	Berechnet für: $C_7H_{12}CoO_4 + CH_3OH$
C	38,11	38,31
H	6,18	6,38
Co	23,43	23,38

Es verhält sich also die Kobaltverbindung wie die Nikelverbindung.

Wie früher bei dieser wurde auch hier versucht, den Krystallmethylalkohol durch Erwärmen zu entfernen.

Die roten Nädelchen der basischen Verbindung wurden zwischen Filtrierpapier gut abgepresst und ihr Gewichtsverlust im Vakuum, dann auch 68—72° bestimmt.

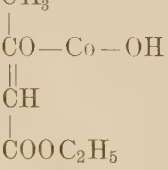
Für 0,3422 g Sbst. betrug derselbe im Vakuum 0,0077 g, bei 68—72° 0,0546 g oder 18,21 %. Für ein Molekül Methylalkohol ist aber als Gewichtsverlust 0,0437 g oder 12,77 % berechnet. Es musste also ausserdem noch eine Veränderung stattgefunden haben.

Die Analyse der so behandelten Substanz ergab die Werte:

0,2000 g Sbst.: 0,2575 g CO_2, 0,0884 g H_2O, 0,0779 g Co_3O_4
0,0987 g Sbst.: 0,0285 g Co.

	Gefunden:		Berechnet für:	
			$C_7H_{12}CoO_4$	$C_6H_{10}CoO_4$
C	35,11	—	38,43	35,19
H	4,91	—	5,49	4,89
Co	28,87	28,55	26,81	28,64

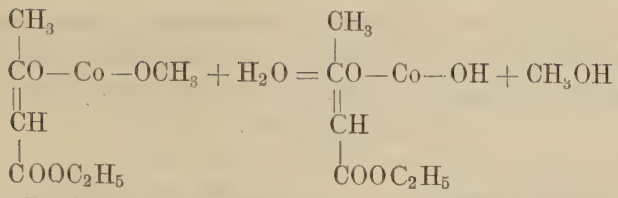
Die gefundenen Werte verlangen für die Verbindung die Zusammensetzung:



also eines basischen Hydrates.

Damit stimmt nun auch der beim Erwärmen der krystallmethylalkoholischen Verbindung beobachtete Gewichtsverlust überein Wenn aus dieser nicht nur ein Molekül Methylalkohol austritt, sondern ausserdem noch die OCH_3-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt wird, so beträgt für die angewendete Menge der Gewichtsverlust theoretisch 0,0629 g oder 18,36 %. Thatsächlich wurden 18,21 % nachgewiesen.

Es hat also ein auffallender Vorgang stattgefunden. Gleichzeitig mit dem Austritt des Krystallalkohols war die $O-CH_3$-Gruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden:



Es findet diese Reaktion vielleicht ihre Erklärung in der Empfindlichkeit der Kobaltverbindungen gegen die Luftfeuchtigkeit.

Das basische Hydrat ist dunkelrotviolett gefärbt und mattglänzend.

Es zeigt keinen fixen Schmelzpunkt. Die Kryställchen zersetzen sich allmälig unter Braunfärbung, sind aber bei 260° noch nicht geschmolzen.

3. Über den Nikeloxalessigester.

Versuche eine basische Verbindung des Nikeloxalessigester zu erhalten, waren erfolglos.

Die neutrale Verbindung erhält man nach dem W. Wislicenus'schen Verfahren (Schütteln der aetherischen Lösung von Oxalessigester mit wässeriger Kupferacetatlösung) in einer Ausbeute, die 90% der Theorie entspricht. Die Bildung derselben erfolgt ebenso leicht, wie die der entsprechenden Kupferverbindung. Die Hauptmenge scheidet sich sofort beim Ausschütteln der Lösung in der Aetherschicht als lichtgrüner Niederschlag aus.

In Benzol löst sich der Nikeloxalessigester leicht mit prachtvoll grüner Farbe, krystallisiert aber nur schwer in baum- oder federartigen Gebilden mikroskopisch feiner Nädelchen daraus aus. Sie schmelzen bei 145°.

0,1279 g Sbst.: 0,2070 g CO_2, 0,0601 g H_2O
0,2125 g Sbst.: 0,3471 g CO_2, 0,1010 g H_2O
0,1021 g Sbst.: 0,0136 g Ni

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{16}H_{22}NiO_{10}$
C	44,14	44,55	44,37
H	5,22	5,28	5,08
Ni	13,32	—	13,57

Kochen mit absolutem Methylalkohol führt keine Veränderung herbei. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich die feinen Nädelchen des Nikeloxalessigesters in kugeligen Massen aus (Smp. 145°).

0,1582 g Sbst. : 0,0214 g Ni

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{16}H_{22}NiO_{10}$ (neutr. Verb.)	$C_{11}H_{14}NiO_6$ (bas. Methylat)
Ni 13,53	13,57	21,21

Für Nikeloxalessigester ist absoluter Methylalkohol als Lösungsmittel zu verwenden und dem Benzol sogar vorzuziehen. Die Krystallisation erfolgt viel leichter und die Krystallbildung ist eine weit bessere.

Neutraler Nikeloxalessigester zeigt also dasselbe Verhalten Methylalkohol gegenüber wie Kupferoxalessigester. Zum Unterschied von diesem gelingt es aber nicht, durch Natriummethylat eine basische Verbindung zu erhalten.

Auf Zusatz der methylalkoholischen Lösung des Methylats zu der des Nikeloxalessigesters entsteht keine Fällung. Auch bei längerem Kochen der Lösungen ist eine Reaktion nicht bemerkbar. Nach dem Abdunsten von Lösungsmittel schieden sich beim Erkalten feine Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 145° zeigten, also wieder die neutrale Verbindung vorstellten. Beim völligen Abdunsten des Methylalkohols blieb eine zähflüssige Masse, die noch Eisenchloridreaktion gab.

4. Über das Verhalten einiger Ferriverbindungen absolutem Methylalkohol gegenüber.

Das Ferrisalz des Oxymethylencamphers $[(C_{10}H_{14}O) - CH - O]_3Fe$ [1]), dass aus einer methylalkoholischen Lösung desselben durch die möglichst concentrierte wässerige Lösung von einem Teil Kaliumacetat und drei Teilen sublimierten Eisenchlorids direkt als schwarzvioletter Niederschlag gefällt wird, vermag mit absolutem Methyl-

[1]) Ann. 281,340.

alkohol nicht in Reaktion zu treten. Auch nach langem Kochen kystallisiert immer wieder nur die neutrale Verbindung aus, wie durch die Schmelzpunktsbestimmung (114°) nachgewiesen wurde.

Ferribenzoylaceton $(C_6H_5-CO=CH-CO-CH_3)_3Fe$, das durch Schütteln der aetherischen Lösung des Diketons mit einer wässerigen Lösung von Eisenchlorid in einer Ausbeute von 90—95% der Theorie als roter, äusserst feiner, krystallinischer Niederschlag erhalten wurde, zeigt das gleiche Verhalten. Durch Kochen mit Methylalkohol wird es nicht verändert. Die aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen Kryställchen schmolzen, wie das aus Benzol umkrystallisierte Präparat bei 224—225°. Zum Nachweis auch dafür, dass nicht etwa der Metylalkohol als Krystallalkohol ins Molekül aufgenommen wird, wie das ja beim Kupferbenzoylaceton thatsächlich geschieht, wurde die Analyse der zwischen Filtrierpapier abgepressten Kryställchen durchgeführt.

0,2169 g Sbst.: 0,5331 g CO_2, 0,1015 g H_2O
0,1587 g Sbst.: 0,0234 g Fe_2O_3

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{30}H_{27}FeO_6$
C	67,03	66,74
H	5,19	5,01
Fe	10,33	10,39

Ferriformylbenzylcyanid, $(CN-C(C_6H_5)=CH-O)_3Fe$ und Ferriformylphenylessigester $(COOC_2H_5-C(C_6H_5)=CH-O)_3Fe$ wurden, wie Ferriacetessigester und Ferribenzoylessigester sowohl nach dem Wislicenus'schen wie nach dem Claisen'schen Verfahren, als zähflüssige, blauviolette, respective rote Massen erhalten. Durch Methylalkohol hatten sich einmal in der Lösung mikroskopisch feine, rotbraune, seideglänzende Kryställchen gebildet, aber in so verschwindender Menge, dass eine Untersuchung nicht möglich war. Umsonst wurde zu wiederholten Malen versucht mehr von derselben zu erhalten.

Anhang.

Uber Phenylbrenztraubensäureester.

Bekanntlich gibt auch Phenylbrenztraubensäure eine Eisenchloridreaktion. Eine alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Ferrichlorid tief blaugrün gefärbt. Auf Grund dieser Reaktion liess sich für den Aethylester dieser Säure nun auch die Fähigkeit, wie die β-Ketonsäureester Metallverbindungen bilden zu können, vermuten.

Die Phenylbrenztraubensäure wurde nach dem von Erlenmeyer[1]) angegebenen Verfahren dargestellt. Durch Condensation von Benzylcyanid und Oxalester durch metallisches Natrium entsteht der Phenylcyanbrenztraubensäureester $C_6H_5(CN)CH-CO-COOC_2H_5$, daraus durch Kochen mit Schwefelsäure unter Verseifung der Cyangruppe zu Ammoniak und Carboxyl unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure die Phenylbrenztraubensäure $C_6H_5-CH_2-CO-COOH$.

20 g derselben wurden in der fünffachen Menge absoluten Aethylalkohols suspendiert. Unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde drei Stunden lang scharf getrockneter Clorwasserstoff eingeleitet. Die Phenylbrenztraubensäure löste sich allmälig vollständig. Man leitete dann schliesslich noch in der Kälte bis zur Sättigung Clorwasserstoff ein und liess einige Stunden stehen. Alsdann wurde unter Eiskühlung Wasser zugegeben. Es fiel sofort ein braunes Öl nieder, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der aetherischen

[1]) Ann. 271,172.

Lösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat wurde der Aether abdestiliert, wobei dann der Ester als braune ölige Flüssigkeit als Rückstand blieb.

Dieser wurde im Vakuum fractionniert. Bei 146° ging unter einem Druck von 30 mm die Hauptmenge des Rohproduktes über.

Die mehrmals rectificierte Fraktion wurde analysiert

0,2599 g Sbst.: 0,6542 g CO_2, 0,1501 g H_2O

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{11}H_{12}O_3$
C	68,65	68,75
H	6,42	6,25

Der Phenylbrenztraubensäureaethylester ist eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blaugrün gefärbt.

Die Ausbeute an völlig reinem Ester betrug 12 g also 52% der Theorie.

Eine Kupferverbindung vermag der Ester beim Schütteln seiner aetherischen mit wässeriger Kupferacetatlösung nicht zu bilden. Stumpft man die Kupferacetatlösung mit Natronlauge ab, so wird der Ester sofort zersetzt.

Phenylbrenztraubensäureester ist bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig. Er zerfällt unter diesen Umständen teilweise in Phenylessigester und Kohlenoxydgas.

Lebenslauf.

Ich Gustav Karl Wilhelm Stoeber, Sohn des Fabrikanten Gustav Stoeber und dessen Ehefrau Julie, geb. Schmidt, bin am 3. Oktober 1875 zu Würzburg geboren. Meine Confession ist die katholische.

Vom Jahre 1885 bis 1894 besuchte ich die drei ersten Klassen des humanistischen Gymnasiums, sodann das Realgymnasium zu Würzburg. Nach Absolvierung desselben liess ich mich im Wintersemester 1894 an der Universität immatrikulieren.

Vom Wintersemester 1898 bis zum Sommersemester 1900 arbeitete ich unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika der Herren Professoren Dr. A. Hantzsch, Dr. W. Wislicenus, Dr. W. Röntgen, Dr. Wien, Dr. Beckenkamp, Dr. Medicus, Dr. Tafel, sowie der Herrn Dozenten Dr. Reitzenstein und Dr. Ley.

Ich promovierte am 24. Juli 1900.